



TITLE:

# 高分子ネットワークの弾性に対するトポロジー保存の効果

AUTHOR(S):

平山, 尚美

---

CITATION:

平山, 尚美. 高分子ネットワークの弾性に対するトポロジー保存の効果. 物性研究 2007, 87(4): 479-509

ISSUE DATE:

2007-01-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/110759>

RIGHT:

# 高分子ネットワークの弾性に対するトポロジー保存の効果

お茶の水女子大学 人間文化研究科 出口研究室

平山 尚美

(2006 年 8 月 30 日受理)

## 目次

1 要旨	480
2 序	481
2.1 本稿の目的 — ネットワーク・トポロジーの保存を考える意味	481
2.2 課題と解決策 — トポロジー保存を考慮したエントロピーの評価方法	482
2.2.1 ネットワークトポロジーの実現確率	482
2.2.2 比較する実験	484
3 トポロジー的エントロピー	484
4 Graessley and Pearson の理論による応力の計算	485
4.1 G-P model の仮定	485
4.2 G-P model の応力の式	486
4.2.1 変形に伴うエントロピー変化	486
4.2.2 応力の式	488
5 各種条件下の応力の式 導出 (単伸張の場合)	489
5.1 G-P model の仮定を変更する	490
5.1.1 ループ・ペアの絡み目の種類	490
5.1.2 ループ密度の変更 ( $\rho = \rho(r)$ )	490
5.1.3 4つの応力の式	491
5.2 各状況における応力 — $P \propto \exp(-r^3)$ を用いた結果	492
5.2.1 $P(\zeta; N) = 0, \rho = \frac{\xi}{V_f}$ ; (1) の場合	492
5.2.2 $P(\zeta; N) \neq 0, \rho = \frac{\xi}{V_f}$ ; (2) の場合 (G-P model)	493
5.2.3 $P(\zeta; N) = 0, \rho = \rho(\zeta)$ ; (3) の場合	494
5.2.4 $P(\zeta; N) \neq 0, \rho = \rho(\zeta)$ ; (4) の場合	494
5.3 各状況における応力 (まとめ)	495
5.3.1 状況 (1) ; $P(\zeta; N) = 0, \rho = \text{Const.}$	495

5.3.2	状況 (2) ; $P(\zeta; N) \neq 0, \rho = \text{Const.}$ (もともとの G-P model に対応する場合) . . . .	495
5.3.3	状況 (3) ; $P(\zeta; N) = 0, \rho = \rho(\zeta)$ (文献 [8] で示された場合に対応) . . . . .	495
5.3.4	状況 (4) ; $P(\zeta; N) \neq 0, \rho = \rho(\zeta)$ (今回の研究で新たに導かれた結果) . . . . .	495
6	各種条件下の応力の式 導出	
	(2 軸変形の場合)	496
6.1	G-P model の応力 — 出発点 . . . . .	496
6.2	各状況における応力 . . . . .	496
6.2.1	状況 (2) ; $P(\zeta; N) \neq 0, \rho = \frac{\xi}{\sqrt{J}}$ (もともとの G-P model に対応する場合) . . . . .	497
6.2.2	状況 (3) ; $P(\zeta; N) = 0, \rho = \rho(\zeta)$ . . . . .	497
6.2.3	状況 (4) ; $P(\zeta; N) \neq 0, \rho = \rho(\zeta)$ . . . . .	497
7	計算結果 — 1 軸変形時と 2 軸変形時の弾性	497
7.1	単伸張について (1) — Mooney-Rivlin プロット . . . . .	497
7.1.1	$\sigma_{(2)}$ の Mooney-Rivlin プロット . . . . .	498
7.1.2	$\sigma_{(3)}$ の Mooney-Rivlin プロット . . . . .	498
7.1.3	$\sigma_{(4)}$ の Mooney-Rivlin プロット . . . . .	499
7.2	単伸張について (2) — 弾性は $\rho(\zeta)$ の関数型に依存するか . . . . .	500
7.2.1	$\rho(\zeta)$ の新しい関数 . . . . .	500
7.2.2	$\sigma_{(3)}, \sigma_{(4)}$ 再考 . . . . .	501
7.3	2 軸変形について — 応力-伸張の関係 . . . . .	502
7.3.1	状況 (2) の応力-伸張の関係 . . . . .	502
7.3.2	状況 (3) の応力-伸張の関係 . . . . .	504
7.3.3	状況 (4) の応力-伸張の関係 . . . . .	506
8	結果のまとめと考察	507
8.1	結論 . . . . .	507
8.2	考察 . . . . .	508
9	謝辞	509

## 1 要旨

本稿は、高分子ネットワークの弾性について、ネットワークのトポロジーが変形の際に保存されるという観点から研究した結果の報告である。ネットワークの変形時におけるそのトポロジーの保存に着目したモデルとしては、Graessley and Pearson による理論 [1] があるが、本研究もそれを基礎に置いている。以下、このモデルを G-P model と呼ぶ。今回の研究では、G-P model を拡張した模型に関して、その Mooney-Rivlin プロットと応力-伸長曲線を導いた。良く知られているようにゴムの弾性では、経験則である Mooney-Rivlin の式が成り立つ。この拡張模型を仮定した計算からは、Mooney-Rivlin の式が成り立つ高分子ネットワークでは、ループの絡み合いがそれほど多くは存在しない事が示唆された。そして、微小変形においては、絡み合っていないループの相互作用が系の弾性に主な寄与をするが、変形がある程度大きくなると、高分子鎖の

絡み合いの影響が強く表われる事が推測される。しかし、今回の拡張模型からは、1軸および2軸変形の両方が実験結果と一致する場合は見つからなかった。

## 2 序

### 2.1 本稿の目的 — ネットワーク・トポロジーの保存を考える意味

高分子鎖を溶液中で架橋すると、架橋点で鎖を繋ぎ合わせたネットワークが作られる。これに外力を加え、変形させたとしよう。この時、変形が十分小さければ Hooke の法則が成り立つ。しかし、更に力をかけて引き伸ばすと、ゴムなどに特有の非線形的な振舞いが見られるだろう。つまり、伸長に対して応力が線形的な Hooke の法則は微小変形においてしか成り立たず、大変形領域では非線形的で複雑な弾性が顕れるのである<sup>†</sup>。

ゴム弾性の本質はエントロピー弾性である。

即ち、変形時に分子の微視的状態数が減少するためにエントロピーが減り、復元力が生じるのである。高分子ネットワークの弾性理論の研究では、この解釈を基本として、より現実的なモデルを作る工夫が求められる。

初めてゴム弾性の定性的な解釈を与えた Kuhn の理論では、ネットワークの構成単位を高分子鎖に取り、これらのエントロピー変化の総和から系全体の応力を導出した [2]。Hooke の法則はこの方法から再現する事ができる。

一般に、古典論では、ネットワークの弾性応答を、個々の鎖の独立なエントロピー弾性の寄与によるものであるとして取り扱う。この仮定が有効である為には、高分子鎖同士が無相関でなければならない。そのような系を、幽霊鎖ネットワーク<sup>‡</sup>と呼ぶ。

幽霊鎖ネットワークを少し拡張する事で、Kuhn が用いたガウス・ネットワークが得られる。ガウス・ネットワークとは、各高分子鎖をガウス分布に従う調和振動子と見なし、これらが互いに交叉してすり抜ける移動を許したモデルである。この大胆な理想化の下でも、ゴム弾性の基本的な性質、特に微小変形時の振る舞いについては、実験結果を定性的に説明することができる。

しかし、もちろん現実のゴムではこのような仮定は成り立たない。通常の意味でも、実際の物質は互いをすり抜ける事などできないし、更に、架橋された系であれば、各高分子鎖の両端がネットワーク上の特定の位置に固定されているので、周囲の他分子を飛び越えて反対側へ移るような運動も禁止されるのである<sup>††</sup>。したがって、ガウス・ネットワークの近似は、ある限定された範囲においてしか成り立たないと考えられる。大変形時の非線形的な応力の例は、その範囲を越えたために、古典論から導かれる予測とは異なる弾性が現れたと解釈できる。

今日、この『ネットワーク内の高分子鎖は互いをすり抜けて動く事はできない』という制限は、系の非線形的弾性の起源として最も有力であると考えられている。よって、この効果を何らかの形でモデルに取り入れる事は、大変形領域の研究において避けては通れない課題である。これまで、幽霊鎖ネットワークの仮定

<sup>†</sup>この領域では、試料の作製方法や架橋時の様々な条件で、全く異なる性質が見られる事がある。これは、試料の微視的な分子構造が系の特性に強く影響を及ぼしている為であると考えられる。しかし、ネットワーク内部の構造を実際に確かめるのは非常に難しい。その為、特定の物質の構造を知り、更にその情報から系の弾性的振る舞いを推測する事はできず、理論研究の困難さの一因となっている。

<sup>‡</sup>高分子鎖間に相関が無い為、これらが互いにすり抜ける事も許される。このような鎖を『幽霊鎖』と言う。

<sup>††</sup>通常の溶液中の高分子鎖と異なり、分子間相互作用が無視できる系を十分長い時間スケールで観測しても、各鎖の分布は系内のある部分に偏っている。つまり高分子鎖は、架橋により両端が固定されているため、自由には動き回れないのである。このようなトポロジー保存の条件は、排除体積効果などと異なりポテンシャルの形で表現する事ができず、取り扱いが難しい。

を捨てて、大変形のように古典論では説明できない領域を研究するためのモデルはいくつか提唱されてきた(管模型または Tube model, Slip-link model, Graessley and Pearson によるモデルなど<sup>†</sup>).

『鎖のすり抜け禁止』条件の効果をどのように記述するかはモデルによって異なる. 前の2つのモデルは, 分子鎖の『動き難さ』を『チューブ』や『リンク』の概念でモデル化する事によって, この制限を鎖の分布に課している. 一方, G-P model では『ネットワークのトポロジーが変化しない』という条件に置き換えてこれを考慮する. つまり, 架橋が変形の際に外れたりはずれず, 高分子鎖も互いをすり抜けられないとすると, 一度作られたネットワークのトポロジー的構造は変形後も保たれると考えてよい. よって, 自然状態で決定され, 変形後も変わらずに保たれるネットワーク・トポロジーについて, その実現確率を評価できれば, 変形によるその変化を系のエントロピーの計算に取り入れる事ができる.

つまり, G-P model は, トポロジー保存の視点からネットワークの弾性を取り扱う理論なのである.

前述したチューブモデルやスリップ・リンクモデルとの根本的な差異は, 「チューブ」や「リンク」などの分子論的仮定を導入していない点にある. このことから, G-P model は, 鎖のすり抜けが起きないという条件を考える為のより現実的なアプローチであると言う事ができる.

## 2.2 課題と解決策 — トポロジー保存を考慮したエントロピーの評価方法

### 2.2.1 ネットワークトポロジーの実現確率

#### ループ・ペアの絡み合い確率

高分子鎖の環状構造をループと言い, 2つのループから成る組をループ・ペアと呼ぶ. G-P model では, 個々のループ・ペアのトポロジー構造に着目して, その絡み合い状態が変形時に保存される事により生じる応力を計算する<sup>‡</sup>. 具体的には, ループのペアが平均としてとるトポロジーが保存されると考える.

ここで問題となるのは, ループ・ペアの絡み合い確率 ( $P_{ij}$ ,  $i, j$ : ループの番号) である. Graessley and Pearson [1] が指摘したように, ネットワークの弾性的振舞いは  $P_{ij}$  の関数型に依存する. つまり, 考える系に合わせて, 最適と思われる関数型を選ばなければならないのである.

しかし, 前節で触れたように, 高分子ネットワークの詳細な内部構造は, 試料を作製する度ごとに変わる可能性があり, その1つ1つを知る方法はない. つまり  $P_{ij}$  をネットワーク構造から直接決めるのは, 困難である.

そこで今回は, Vologodski ら [5] による絡み合い確率  $P(r) = \alpha \exp(-\frac{\alpha}{2} \frac{r^3}{R_L^3})$  と同型の関数を用いる(ここで, 絡まり合うループの特徴的な距離の存在を仮定し,  $R_L$  としている.  $R_L$  は  $\frac{4\pi R_L^3}{3} = \frac{1}{2} \int d^3r P(r)$  で定義される). このタイプの絡み合い確率については, Everaers and Kremer [6] が計算機シミュレーションにより妥当性を検討しており, それによると  $R_L$  または高分子の慣性半径  $R_g$  を上式に用いた場合に, 計算機

<sup>†</sup>Tube model [3, 4] … 鎖の自由な運動を妨害する周囲の他分子の存在を『チューブ』の概念で表し, 高分子鎖はその中に閉じ込められているとしてその分布を考えた.

Slip-link model [1, 4] … 高分子鎖どうしがからまったまま架橋すると, 変形後もその状態は保たれている. この『絡まっている状態』を, 2本の鎖を束ね, その上を滑って移動する微小な輪 (slip-link) を導入することで取り扱うモデルである.

Graessley and Pearson によるモデル [1] … 高分子鎖のループの絡み合い確率に着目して, その変化からエントロピーを評価するモデルである. 次章で詳しく見る

<sup>‡</sup>この時点で, 問題の単純化をいくつか行っている. 1つは, 系の高分子鎖がほとんどループの形状をとるという仮定である. 実際の系には, 鎖の一方の端はネットワークに接続しているが, 他方は架橋していない『ぶら下がり鎖』と呼ばれるものもある. 中には両端ともネットワークに参加しない鎖もあるだろう. これらの存在が, 弾性に影響を及ぼしているという指摘もあるが, G-P model ではその数が少ないとして無視する.

また, ループの絡み合いにも, 2ループから作られるもの, 3, 4, … 個のループが関与するものといった, 様々な構造が考えられるが, 簡単のために2ループのものだけを取り扱う事にする.

実験の結果とよく一致する<sup>†</sup>。

また, Deguchi and Tsurusaki の研究 [7] からは, 定数に分子量  $N$  - 依存性を持たせた次の関数で, 分子量  $N$  のランダムポリゴンの生成における非自明な絡み目の発生確率を近似できる事が示された。

$$P(r; N) = A(N) e^{-B(N)(\frac{r}{R_G})^3}, \quad (1)$$

$A, B$  : 定数,  $R_G$  : ループの慣性半径

#### ループの分布 — ネットワーク中のループの連結性について

更にもう1つ, ネットワーク・トポロジーを考える際に重要と思われる要素について議論する。それは多体の相互作用である。

従来の G-P model では, ループ・ペアの絡み合いしか考慮していない。しかし, ネットワークは多くのループが繋がり合う事で作られており, 当然, 3 体以上の相互作用も存在する。現実的なネットワークの弾性を考える為には, この構造をできるだけ反映させたモデルを作りたい。

しかし, 多くのループが関与する絡み目構造は複雑なので, それらの絡み合い確率を評価して計算に取り入れるのは困難である。

そこで, 今回の計算では, 『中心ループから見た他ループの分布』を中心ループ近辺で少なくする方法により, この効果を近似的に取り入れる事にする。即ち, これまでのモデルでは, ある中心ループから重心間距離  $r$  の位置にある他ループ密度  $\rho$  は定数であるとしたが, 今回はそれに  $r$ - 依存性を持たせた事で ( $\rho = \rho(r)$ ), ループの連結性を近似的に考慮した系についても考察する。この方法は, 文献 [8] で用いられていたものである。

まとめると, 今回の計算では, ネットワーク・トポロジーを記述する方法として, ループ・ペアの構造について, 自明/非自明の絡み目だけを区別するという近似を行う。そして, 3 ループ以上のトポロジーの存在確率を考慮する代わりに, 中心ループから見た他ループの分布が両者の重心間距離  $r$  に依存する場合を考える。つまり, 多体相関の効果を  $\rho = \rho(r)$  とする事で計算に取り入れるのである。

数値積分では, 従来の G-P model ( $\rho$  は定数) と,  $\rho$  に  $r$ - 依存性がある場合とを比較する。

#### 系の構造 — ループ同士の絡み合いはどの程度存在するか

架橋された系において, 非自明な絡み目構造を持つループ・ペアはどの程度存在し, また系の弾性に寄与するのだろうか。実際にゴムの微視的な構造を確認する事は出来ないが, ループ・ペアが絡み合う為にはループ間距離がある程度小さくならないので, 系全体としてはその数は大変少ない事が予想される。特に, 伸張がある程度大きくなり限りは, 鎖が絡み合っている部分により伸張の限界が生じる効果も小さいはずである。よって, 全体の弾性に対しては, 自明な絡み目構造が主な寄与をすると考えて良い場合も多いだろう。

<sup>†</sup>絡み合い確率  $P(r; N)$  の型を決めると, G-P model に基づいた計算により, 弾性率  $G - G_0$  ( $G$ : 全体の弾性率,  $G_0$ : 弾性率の, 絡まりに依らない部分) を求める事ができる。その結果と, MD 法を用いたシミュレーションから得られた  $P(r; N)$  および  $G - G_0$  を比べるのである。シミュレーションに用いる系は, 架橋点間分子量を全て等しくしたダイヤモンド格子上的ガウス・ネットワークに, 排除体積およびトポロジー保存の条件を課したものである。

これによると,  $\alpha = 0.6$  とした場合に, 微小変形時の, 部分鎖があまり長くない ( $N = 12, 26, 44$ ) 系について, 両者はよく一致する。つまり,  $P(r; N)$  の  $r$ - 依存性と弾性率の定量的評価により, この関数型の妥当性が裏付けられたのである。

文献 [8] によると, 系に非自明な絡み目構造が存在せず,  $\rho = \rho(r)$  としてある関数型を仮定すれば, Mooney-Rivlin の式が再現できる事が示される. 更に, 弾性に対する試料の膨潤効果及び分子量効果についても, 理論的な予測と実験結果とが一致した.

それでは, 非自明な絡み目構造は全く系の弾性に寄与しないのだろうか. 本稿では更に詳細な応力特性を考慮するため, 2 軸変形の応力-伸長曲線について調べ, 非自明な絡み目構造がある場合と無い場合とを比較する.

### 2.2.2 比較する実験

理論から最終的に導かれる結果を実験と比べる際に課題となるのが, 実験に使う試料の特徴をできるだけ明らかにする事である. 前述したように, 構造の違いにより, 同種の高分子ネットワークでも観測結果が大きく異なる事があると言われている. そこで, できるだけ制御された構造の系について得られた結果を用いたい. 特に, 架橋点間の鎖の重合度  $N$  は, 応力の線形項と非線形項との比 [8] や, 弾性率に対する絡み合いからの寄与の大きさ [6] に関係しているという指摘があり, 重要である.

今回, 理論との比較に用いるのは, 経験則としてよく知られている Mooney-Rivlin の式と, end-linking 法により作製した試料についての, 2 軸変形の実験データ [9] である. end-linking 法を用いると架橋点間の分子数を制御することができ, 上述した問題点に有効であると思われる.

## 3 トポロジー的エントロピー

この章では, ネットワークのエントロピーがそのトポロジーに依存する項と, 無関係な項とに分解出来る事を説明し, 『トポロジー的エントロピー』を定義する. トポロジー的エントロピーとは, ネットワークの構成要素であるループ同士の相対的な距離が決まっている時に, あるトポロジー的構造が実現される確率である. 系のエントロピーを, トポロジーに依らない項とトポロジー的エントロピーとの和で書けるという事は, 後に続く議論の基礎となる考え方である<sup>†</sup>.

まず, 2つのループ A, B に着目する. A と B が重心間距離  $r$  だけ離れている時, この2つがあるトポロジー構造  $L$  を持つという条件の下, A が取り得る全状態数  $\Omega_A$  は次のように書ける.

$$\Omega_A(r) = \int \int D(A) D(B) \Delta_L(A, B) \delta(r - |r_A - r_B|), \quad (2)$$

$$\Delta_L(A, B) = \begin{cases} 1 & (A, B \text{ がトポロジー構造 } L \text{ を持つ場合}) \\ 0 & (A, B \text{ がトポロジー構造 } L \text{ を持たない場合}), \end{cases}$$

: トポロジー不変量

$r_A, r_B$ : A, B の重心の位置ベクトル,

$\delta(r)$ : ディラックのデルタ関数,

$D(A), D(B)$ : A, B に対する Wiener 測度を持つ経路積分.

<sup>†</sup>この章の内容は, 文献 [8] で行われた議論による.

A のエントロピー  $S_A$  は,  $\rho(r)dr$  が A から距離  $r$  にあるループの重心の数を与えるような関数を  $\rho(r)$  とし,

$$S_A(r) = k_B \int_V dr \rho(r) \ln \Omega_A(r) \quad (3)$$

となり, これは次のように分解できる.

$$S_A(r) \propto k_B \int_V dr \rho(r) \ln \Gamma(r) + k_B \int_V dr \rho(r) \ln P_L(r), \quad (4)$$

$$\Gamma(r) = \frac{\int \int D(A)D(B) \delta(r - |\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B|)}{\int \int D(A)D(B)}, \quad (5)$$

$$P_L(r) = \frac{\int \int D(A)D(B) \Delta_L(A, B) \delta(r - |\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B|)}{\int \int D(A)D(B) \delta(r - |\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B|)}. \quad (6)$$

$\Gamma(r)$  は, トポロジーの制限を課さない場合にループ A, B が距離  $r$  に存在する確率である. 一方,  $P_L(r)$  は A, B が距離  $r$  にある時, トポロジー構造 L が実現される確率になっている. よって, 上式の 1 項目はガウスネットワークにおけるエントロピーを与え, 2 項目はトポロジー保存による項である. この付加項を, 『トポロジー的エントロピー』と呼ぶ事にする.

ネットワーク全体に対するトポロジー的エントロピーは次式で与えられる.

$$S_{topo} = \frac{1}{2} k_B \xi \int_V dr \rho(r) \ln P_L(r) \quad (7)$$

ここで,  $\xi$  はループの総数である.

## 4 Graessley and Pearson の理論による応力の計算

Graessley and Pearson [1] のモデル (以下, G-P model と称する) では, ネットワークに対してループ・ペアの絡み合い構造が変形時に保存されるという条件を課す. そして, その条件の下, ネットワーク・トポロジーの実現確率の変形に伴う変化を求め, 系のトポロジー的エントロピーを計算するのである. この章では今後の考察の準備段階として, G-P model の概要と, その応力について説明する.

### 4.1 G-P model の仮定

G-P model では, ネットワークの構成単位をループにとり, 系の状態に下記の条件を課している.

1. 各ループは, 密度  $\rho$  で一様に分布する.

また, あるループから見た他のループの分布も互いの距離によらず一定である.

2. ループの重心間ベクトル  $\mathbf{r}$  は, 試料の変形率  $\lambda$  でアフィン変形する.



3. ループの絡み合い確率  $P(r)$  を導入し, 任意の 2 ループから成るループ・ペアの状態を自明 (絡み合いなし), 非自明 (絡み合いあり) の絡み目に分類する.  
個々のループ・ペアのトポロジー構造は, 変形時に保存される.
4.  $P(r)$  はループの重心間距離  $r$  にのみ依存し, 変形に伴うループの形状の歪みには依らないとする.
5. 変形のエントロピーに対する各ループ・ペアからの寄与は互いに独立で相加的である.  
したがって, 系全体のエントロピーは, それらの和で与えられる.
6. 体積は一定である.

## 4.2 G-P model の応力の式

### 4.2.1 変形に伴うエントロピー変化

#### 一般の場合

あるループ・ペアに着目して, その変形前後のトポロジー的エントロピーを  $s, s'$  とする. すると, 変形に伴うエントロピー変化は

$$\Delta s \equiv s' - s \quad (8)$$

$$= k_B \sum_i P'_i \ln P'_i - k_B \sum_i P_i \ln P_i,$$

$$P_i, P'_i: \text{変形前後の絡み目 } i \text{ の実現確率}, \quad (9)$$

トポロジー保存の仮定 (仮定 3) により

$$\begin{aligned} \Delta s &= k_B \sum_i P_i \ln P'_i - k_B \sum_i P_i \ln P_i \\ &= k_B \sum_i P_i \ln \frac{P'_i}{P_i} \end{aligned} \quad (10)$$

である.

ここで, 絡み目の種類  $i$  に対する和は, ループ・ペアが取り得る全ての状態について取っている. 今, 自明な絡み目構造 (絡み合わない) と, 非自明な絡み目構造 (絡み合う) の区別のみを考えている (仮定 3) ので, それぞれの実現確率を  $1 - P, P$  として表す事にすると次のように書き直せる.

$$\Delta s = k_B \left[ P \ln \frac{P'}{P} + (1 - P) \ln \frac{1 - P'}{1 - P} \right] \quad (11)$$

ある特定のループを中心ループとする. この中心ループが, 重心からの距離  $r$  に他のループを見つける『相手ループ密度』を  $\rho(r)$  と書く. 仮定 1 により,  $\rho(r) = \rho : \text{Const.}$  である. すると, 重心間ベクトル  $\mathbf{r}$  にある微小体積  $dxdydz$  中に存在する他ループの数は,  $\rho dxdydz$  で与えられる.

仮定 5 により, 全てのループ・ペアのエントロピー変化は互いに独立である. よって, 1 つの中心ループあたりのエントロピー変化は次式で与えられる.

$$\Delta S_c = k_B \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty dx dy dz \rho \Delta s \quad (12)$$

$$= k_B \rho \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty dx dy dz \left[ P \ln \frac{P'}{P} + (1-P) \ln \frac{1-P'}{1-P} \right] \quad (13)$$

仮定 1 によりループの密度は一定なので、系全体のエントロピー変化は次のようになる。

$$\Delta S = \frac{1}{2} \xi \Delta S_c \quad (14)$$

$$= \frac{1}{2} \xi k_B \rho \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty dx dy dz \left[ P \ln \frac{P'}{P} + (1-P) \ln \frac{1-P'}{1-P} \right], \quad (15)$$

$\xi$ : ループの総数

$$P = P(r), P' = P(r')$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2},$$

$$r' = \sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2} = \sqrt{(\lambda_1 x)^2 + (\lambda_2 y)^2 + (\lambda_3 z)^2} \quad (16)$$

係数  $\frac{1}{2}$  は、ペアを数える際に重複を避ける為のものである。また、仮定 2 より各鎖はアフィン変形する事を用いた。ここで、 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  は試料の  $x, y, z$  方向の変形率である。

#### 単伸長の場合

$x$  方向に外力を加え、試料を  $\lambda_1 = \lambda$  倍に変形したとする。仮定 5 より系の体積は一定に保たれるので、 $y, z$  方向の伸張率は  $\lambda_2 = \lambda_3 = \frac{1}{\sqrt{\lambda}}$  倍となる<sup>†</sup>。

この変形に伴うエントロピー変化を考える。

仮定 4 より、絡み合い確率はループの重心間距離にのみ依存する。よって、変形による  $P(r)$  の変化の仕方を求めるには、 $r$  の変化が分かればよい。

アフィン変形の仮定により、ループ・ペアの重心間ベクトルも系の変形率と同様の割合で変化する。そこで、外力の方向と重心間ベクトルとが成す角度を  $\theta$  として、変形後の  $r$  を  $\lambda$  と  $\theta$  の関数として表す。

$$\begin{aligned} \text{変形前} : r &\longrightarrow \text{変形後} : r' = \left[ (\lambda \cdot r \cos \theta)^2 + \left( \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \cdot r \sin \theta \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \\ &= \left[ \lambda^2 \cos^2 \theta + \frac{1}{\lambda} \sin^2 \theta \right]^{\frac{1}{2}} r \end{aligned} \quad (18)$$

$$\text{変形前} : P = P(r) \longrightarrow \text{変形後} : P' = P(\alpha(\lambda, \theta) r) \quad (19)$$

また、絡み合い確率は重心間距離にしか依らないのだから、(15) の積分を極座標で書くと便利である。

<sup>†</sup>直方体試料の各辺の長さを  $L_x, L_y, L_z$  として、

$$\begin{aligned} V &= L_x L_y L_z = L'_x L'_y L'_z \\ &= \lambda_1 L_x \cdot \lambda_2 L_y \cdot \lambda_3 L_z \\ &= (\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3) L_x L_y L_z \\ &\longrightarrow \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1, \lambda_2 = \lambda_3 = \frac{1}{\sqrt{\lambda_1}} \end{aligned} \quad (17)$$

$$\Delta S = \xi k_B \rho \pi \int_0^\infty \int_0^\pi d\theta dr r^2 \sin \theta \left[ P(r) \ln \frac{P(\alpha r)}{P(r)} + (1 - P(r)) \ln \frac{1 - P(\alpha r)}{1 - P(r)} \right], \quad (20)$$

$$\alpha = \left[ \lambda^2 \cos^2 \theta + \frac{1}{\lambda} \sin^2 \theta \right]^{1/2}. \quad (21)$$

#### 4.2.2 応力の式

前節で求めたエントロピー変化  $\Delta S$  から、応力

$$\sigma = - \frac{T}{L'_0 L''_0} \frac{\partial \Delta S}{\partial (\lambda L_0)} \quad (22)$$

を計算する.

ここで,  $L_0, L'_0, L''_0$  とは, 自然状態における直方体試料の辺の長さである. 応力方向の辺を  $L_0$ , その変形率を  $\lambda$  とした.

##### 一般の場合

$i$  方向への応力  $\sigma_i$  は, (22) に (15) を代入して次のように求められる.

$$\sigma_i = \frac{k_B T}{2} \rho^2 \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty dx dy dz \frac{P(r') - P(r)}{P(r')(1 - P(r'))} \frac{\partial P(r')}{\partial \lambda_i}, \quad (23)$$

$V = L_0 L'_0 L''_0$  : 自然状態の系の体積,

$\rho = \frac{\xi}{V}$  : ループ密度.

##### 単伸張の場合

(20), (22) より

$$\sigma = k_B T \rho^2 \pi \int_0^\infty \int_0^\pi d\theta dr r^2 \sin \theta \frac{P(\alpha r) - P(r)}{P(\alpha r)(1 - P(\alpha r))} \frac{\partial P(\alpha r)}{\partial \lambda}. \quad (24)$$

##### 無次元化

今後, 系の構造を特徴付けるような長さ  $S$  で絡み合い確率  $P(r)$  を無次元化して議論する.

$$\begin{cases} P(r) \longrightarrow P\left(\frac{r}{S}\right) = P(\zeta) \\ P(r') \longrightarrow P(\zeta') \quad (\text{一般の場合}) \\ P(r') = P\left(\left[\lambda^2 \cos^2 \theta + \frac{1}{\lambda} \sin^2 \theta\right]^{\frac{1}{2}} r\right) \longrightarrow P\left(\left[\lambda^2 \cos^2 \theta + \frac{1}{\lambda} \sin^2 \theta\right]^{\frac{1}{2}} \frac{r}{S}\right) = P(\alpha \zeta) \quad (\text{単伸張}) \end{cases} \quad (25)$$

この  $P(\zeta)$  を用いると, 応力の式 (23), (24) は次のように書き換えられる.

まず, 一般の場合 (23) は

$$\sigma_i = \frac{k_B T}{2} \rho^2 S^3 \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty dx' dy' dz' \frac{P(\zeta') - P(\zeta)}{P(\zeta')(1 - P(\zeta'))} \frac{\partial \zeta'}{\partial \lambda_i} \frac{\partial P(\zeta')}{\partial \zeta'}, \quad (26)$$

$$\zeta = (x', y', z') = \left( \frac{x}{S}, \frac{y}{S}, \frac{z}{S} \right). \quad (27)$$

となる.

単伸張については (24) から

$$\sigma = k_B T \rho^2 \pi \int_0^\infty \int_0^\pi d\theta d(S\zeta) (S\zeta)^2 \sin \theta \frac{P(\alpha\zeta) - P(\zeta)}{P(\alpha\zeta)(1 - P(\alpha\zeta))} \frac{\partial P(\alpha\zeta)}{\partial \lambda} \quad (28)$$

$\frac{\partial P(\alpha\zeta)}{\partial \lambda}$  は  $P' = \frac{dP(z)}{dz}$  とすると

$$\begin{aligned} \frac{\partial P(\alpha\zeta)}{\partial \lambda} &= \frac{(\partial [\lambda^2 \cos^2 \theta + \frac{1}{\lambda} \sin^2 \theta]^{1/2} \zeta)}{\partial \lambda} P' \\ &= \frac{\zeta}{2} \frac{[2\lambda\mu^2 - \frac{1}{\lambda^2}(1 - \mu^2)]}{[\lambda^2\mu^2 + \frac{1}{\lambda}(1 - \mu^2)]^{1/2}} P' \equiv \frac{\zeta}{2} \frac{\kappa(\lambda, \mu)}{\alpha(\lambda, \mu)} P' \end{aligned} \quad (29)$$

ここで,  $\mu \equiv \cos \theta$ ,  $\kappa(\lambda, \mu) \equiv (2\lambda + \frac{1}{\lambda^2})\mu^2 - \frac{1}{\lambda^2}$  である.

上式を用いると

$$\sigma = \frac{k_B T}{2} \rho^3 \pi S^3 \int_0^\infty \int_{-1}^1 d\mu d\zeta \zeta^3 \frac{P(\alpha\zeta) - P(\zeta)}{P(\alpha\zeta)(1 - P(\alpha\zeta))} \frac{\kappa}{\alpha} \frac{\partial P(\alpha\zeta)}{\partial (\alpha\zeta)} \quad (30)$$

## 5 各種条件下の応力の式 導出

### (単伸張の場合)

残る章では, G-P model において系に課す条件の内いくつかを変更する事により, 応力が受ける影響について議論する.

従来の G-P model では,

- 中心ループから見た相手ループの密度が一定
- ループ・ペアのトポロジーは, 自明/非自明の2種を考える.

を仮定している.

これらが系の構造を反映して別の条件に変わる時, どのような弾性が見られるかを調べたい.

そこで, 従来の G-P model に加え, 次の3種のネットワークを考えて, 応力の定性的な性質を比べてみる. この3種とは, (1)<sup>†</sup> 全てのループペアが自明な絡み合いになっている場合や, (3) そのような系において, ペアを成すループどうしの位置相関を考慮した場合 ( $\rho$  は重心間距離  $r$  に依存する), (4) 非自明の絡み合いを含むネットワークに上記の位置相関を導入した場合であ

<sup>†</sup>(1) ~ (4) の番号は, これから行う計算の順序に応じて付けている

る。(G-P model は(2) 非自明な絡み合いがあり、ループの分布は完全にランダムであるとした場合に相当する)

まず、これらの系を調べる準備として、続く 3, 4 章で 1 軸変形と 2 軸変形について応力の式を導出する。

## 5.1 G-P model の仮定を変更する

### 5.1.1 ループ・ペアの絡み目の種類

ここまでの議論では、個々のループ・ペアが、トポロジ的に自明または非自明な絡み目の構造を持つとした。今度は、G-P model の特殊な例として、自明な絡み目のみが存在するネットワーク構造を考える。

$$\text{非自明な絡み目の存在確率：} \quad P(\xi; N) = 0$$

$$\text{自明な絡み目の存在確率：} \quad 1 - P(\xi; N) = 1$$

これを網目構造を持つ系という。この状態に対応する物理的描像としては、高分子鎖の重なりがほとんど起かない濃度の溶液中で架橋を行った為、自明な絡み目しか存在しないネットワークを考える事が出来る。

### 5.1.2 ループ密度の変更 ( $\rho = \rho(r)$ )

G-P model では、中心ループから見た他ループの密度  $\rho(\zeta)$  が位置に依らず一定であると仮定した。

しかし実際は、密度一定の系で架橋したとしても、中心ループの近傍では他のループの数は少なくなっているはずである。何故なら、いったん架橋が行われると、系内部で鎖を切るような変位は起こらないと考えられるので、ネットワークのトポロジーが保存され、この条件によりループの分布は制限を受けるようになるからである。その結果、ループの位置はネットワーク中のある範囲に限定されるようになり、他のループの間をくぐりぬけるなどの大きな移動はできなくなる。つまり、ループの重心の相対的な位置が、ネットワーク内ではほぼ固定されるのである。

このような効果により、中心ループ付近には他のループは入り込みにくくなり、 $\rho$  に  $r$ -依存性が顕れると考えられる。そこで、 $\rho = \rho(r)$  として、この効果を取り入れる事にする。 $\rho(r)$  として次の式を仮定する。

$$\rho(r) = \frac{\xi}{V} - \left( \frac{3}{2\pi R_g^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{3}{2} \left( \frac{r}{R_g} \right)^2}$$

$\rho(r)$  は、系全体で積分した時、 $\xi - 1$  (中心ループ自身を除いたループの総数) となるよう規格化されている。規格化された  $\zeta$  を用いると、

$$\rho(\zeta) = \frac{\xi}{V'} - \left( \frac{3}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{3}{2} \zeta^2} = \phi - \left( \frac{3}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{3}{2} \zeta^2} \quad (31)$$

$$\zeta = r/R_g, \quad V' = V/R_g^3 \quad (32)$$

$$\phi = \frac{\xi R_g^3}{V} : \text{ループの体積分率} \quad (33)$$

$\rho(r)$  はループ密度であったが,  $\rho(\zeta) = R_g^3 \rho(r)$  は  $r$  の距離にあるループの体積分率である.

### 5.1.3 4つの応力の式

5.1.1 節, 5.1.2 節で述べたような方法で, G-P model を元にその仮定を変更した4種のネットワークの構造と条件を考える事ができる. 整理すると表1のようになる.  $P(\zeta; N) \neq 0$  あるいは  $P(\zeta; N) = 0$  とは, 高分子ネットワークのトポロジーがループのペアが平均的に絡み合ったものである場合と, そうでない場合を表す. また,  $\rho = \zeta/N$  および  $\rho = \rho(\zeta)$  とは, 重心間距離  $\zeta$  のループのペアが存在する確率が一様な場合と  $\zeta$  に依存する場合に対応する. 現実的な高分子ネットワークでは, ループ・ペアの存在確率は一様でないと考えられる. ネットワークに関する (1)~(4) の場合を簡単の為, 以下ではネットワークの状況と呼ぶ.

表 1 ; 4つの状況		
	$\rho = \xi/V'$	$\rho = \rho(\zeta)$
$P(\zeta; N) = 0$	(1)	(3)
$P(\zeta; N) \neq 0$	(2)	(4)

各状況の応力の式を次に示す. 2 番目の式は, 従来の G-P model において仮定した状況 (2) に対応しており, 前章で導出したものである. 他の3つの式では, 上の表に表されている状況 (1), (3), (4) の仮定をそれぞれ課して, G-P model の応力を変更した.

$$(1) P(\zeta; N) = 0, \rho = \frac{\xi}{V'} = \phi$$

$$\sigma_{(1)} = \frac{k_B T}{2} \rho \pi \phi \int_0^\infty \int_{-1}^1 d\mu d\zeta \zeta^3 \frac{1}{1 - P(\alpha\zeta; N)} \frac{\kappa}{\alpha} \frac{\partial P(\alpha\zeta; N)}{\partial(\alpha\zeta)} \quad (34)$$

$$(2) P(\zeta; N) \neq 0, \rho = \frac{\xi}{V'} = \phi \quad (\text{G-P model})$$

$$\sigma_{(2)} = \frac{k_B T}{2} \rho \pi \phi \int_0^\infty \int_{-1}^1 d\mu d\zeta \zeta^3 \frac{P(\alpha\zeta; N) - P(\zeta; N)}{P(\alpha\zeta; N)(1 - P(\alpha\zeta; N))} \frac{\kappa}{\alpha} \frac{\partial P(\alpha\zeta; N)}{\partial(\alpha\zeta)} \quad (35)$$

$$(3) P(\zeta; N) = 0, \rho = \rho(\zeta)$$

$$\sigma_{(3)} = \frac{k_B T}{2} \pi \phi \int_0^\infty \int_{-1}^1 d\mu d\zeta \rho(\zeta) \zeta^3 \frac{1}{1 - P(\alpha\zeta; N)} \frac{\kappa}{\alpha} \frac{\partial P(\alpha\zeta; N)}{\partial(\alpha\zeta)} \quad (36)$$

$$(4) P(\zeta; N) \neq 0, \rho = \rho(\zeta)$$

$$\sigma_{(4)} = \frac{k_B T}{2} \pi \phi \int_0^\infty \int_{-1}^1 d\mu d\zeta \rho(\zeta) \zeta^3 \frac{P(\alpha\zeta; N) - P(\zeta; N)}{P(\alpha\zeta; N)(1 - P(\alpha\zeta; N))} \frac{\kappa}{\alpha} \frac{\partial P(\alpha\zeta; N)}{\partial(\alpha\zeta)} \quad (37)$$

$$\left( \rho(\zeta) = \frac{\xi}{V'} - \left( \frac{3}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{3}{2}\zeta^2} = \phi - \left( \frac{3}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{3}{2}\zeta^2} \right)$$

## 5.2 各状況における応力 — $P \propto \exp(-r^3)$ を用いた結果

この節では、5.1.3 節で考えた 4 つの状況の応力に、次式で表される  $P(\zeta; N)$  を代入する.

$$P(\zeta; N) = A e^{-B\zeta^3} \quad (A, B : \text{定数}) \quad (38)$$

### 5.2.1 $P(\zeta; N) = 0, \rho = \frac{\xi}{V}$ ; (1) の場合

条件 (1) を課した場合について応力を計算する. (38) 式により

$$\frac{\partial P(\alpha\zeta; N)}{\partial(\alpha\zeta)} = \frac{\partial A e^{-B(\alpha\zeta)^3}}{\partial(\alpha\zeta)} = -3AB(\alpha\zeta)^2 e^{-B(\alpha\zeta)^3} \quad (39)$$

(38), (39) を応力の式 (34) に代入する.

$$\begin{aligned} \sigma_{(1)} &= \frac{k_B T}{2} \pi \phi^2 \int_0^\infty \int_{-1}^1 d\mu d\zeta \zeta^3 \frac{1}{1 - P(\alpha\zeta; N)} \frac{\kappa}{\alpha} \frac{\partial P(\alpha\zeta; N)}{\partial(\alpha\zeta)} \\ &= -\frac{k_B T}{2} \pi \phi^2 \cdot 3B \int_{-1}^1 d\mu \alpha \kappa \int_0^\infty d\zeta \zeta^5 \frac{A e^{-B(\alpha\zeta)^3}}{1 - A e^{-B(\alpha\zeta)^3}} \end{aligned} \quad (40)$$

先に  $\zeta$ -積分を実行する.

$$\begin{aligned} &\int_0^\infty d\zeta \zeta^5 \frac{A e^{-B(\alpha\zeta)^3}}{1 - A e^{-B(\alpha\zeta)^3}} \\ &= \int_0^\infty d\zeta \zeta^5 A e^{-B(\alpha\zeta)^3} \left[ 1 + A e^{-B(\alpha\zeta)^3} + A^2 e^{-2B(\alpha\zeta)^3} + A^3 e^{-3B(\alpha\zeta)^3} + \dots \right] \\ &= \int_0^\infty d\zeta \zeta^5 A e^{-B(\alpha\zeta)^3} \sum_{i=0}^\infty \left[ A e^{-B(\alpha\zeta)^3} \right]^i \end{aligned} \quad (41)$$

ここで,  $\int_0^\infty d\zeta \zeta^5 e^{-C\zeta^3}$  ( $C$ : 定数) の積分を考える.

$x = C\zeta^3$  とすると

$$\begin{aligned} \int_0^\infty d\zeta \zeta^5 e^{-C\zeta^3} &= \int_0^\infty \frac{dx}{3C\zeta^2} \zeta^5 e^{-x} = \frac{1}{3C^2} \int_0^\infty dx x e^{-x} \\ &= \frac{\Gamma(2)}{3C^2} = \frac{1}{3C^2} \end{aligned}$$

これを用いると (41) 式は次のようになる.

$$\begin{aligned} \sigma_{(1)} &= \int_0^\infty d\zeta \zeta^5 A e^{-B(\alpha\zeta)^3} \sum_{i=1}^\infty \left[ A e^{-B(\alpha\zeta)^3} \right]^i \\ &= \frac{1}{3(B\alpha^3)^2} \sum_{i=1}^\infty \frac{A^i}{i^2} \propto \alpha^{-6} \end{aligned}$$

次に  $\mu$ -積分を行う。係数を省略して計算すると、

$$\begin{aligned}\int_{-1}^1 d\mu \alpha \kappa \cdot \alpha^{-6} &= \int_{-1}^1 d\mu \frac{\kappa}{\alpha^5} = \int_{-1}^1 d\mu 2\alpha \frac{\partial \alpha}{\partial \lambda} \frac{1}{\alpha^5} \\ &= -\frac{2}{3} \int_{-1}^1 d\mu \frac{\partial \alpha}{\partial \lambda} \frac{\partial \alpha^{-3}}{\partial \alpha} = -\frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial \lambda} \int_{-1}^1 d\mu \frac{1}{\alpha^3}\end{aligned}\quad (42)$$

1 行目の計算では、 $\frac{\partial \alpha}{\partial \lambda} = \frac{\kappa}{2\alpha}$  を用いた。

上式の積分は、

$$\int_{-1}^1 d\mu \frac{1}{\alpha^3} = \int_{-1}^1 d\mu \frac{1}{[(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda})\mu^2 + \frac{1}{\lambda}]^{\frac{3}{2}}} = \left[ \frac{\mu}{\frac{1}{\lambda} \sqrt{(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda})\mu^2 + \frac{1}{\lambda}}} \right]_{\mu=-1}^1 = 2$$

となる。これを (42) 式に代入して

$$\int_{-1}^1 d\mu \alpha \kappa \cdot \alpha^{-6} = -\frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial \lambda} \int_{-1}^1 d\mu \frac{1}{\alpha^3} = -\frac{2}{3} \frac{\partial(2)}{\partial \lambda} = 0$$

を得る。よって

$$\sigma_{(1)} = 0 \quad (43)$$

である。<sup>†</sup>

### 5.2.2 $P(\zeta; N) \neq 0$ , $\rho = \frac{\xi}{V}$ ; (2) の場合 (G-P model)

(35) 式の応力

$$\sigma_{(2)} = \frac{k_B T}{2} \pi \phi^2 \int_0^\infty \int_{-1}^1 d\mu d\zeta \zeta^3 \frac{P(\alpha\zeta; N) - P(\zeta; N)}{P(\alpha\zeta; N)(1 - P(\alpha\zeta; N))} \frac{\kappa}{\alpha} \frac{\partial P(\alpha\zeta; N)}{\partial(\alpha\zeta)}$$

を計算する。 $\sigma_{(2)}$  は、 $\sigma_{(1)}$  を項として含む形で表す事が出来るので、これに前節の結果 (43) を用いると、

$$\sigma_{(2)} = -\frac{k_B T}{2} \pi \phi^2 \int_0^\infty \int_{-1}^1 d\mu d\zeta \zeta^3 \frac{P(\zeta; N)}{P(\alpha\zeta; N)(1 - P(\alpha\zeta; N))} \frac{\kappa}{\alpha} \frac{\partial P(\alpha\zeta; N)}{\partial(\alpha\zeta)} \quad (44)$$

前節と同様に (38), (39) を上式に代入すると

$$\sigma_{(2)} = \frac{3k_B T}{2} \pi B \phi^2 \int_{-1}^1 d\mu \alpha \kappa \int_0^\infty d\zeta \zeta^5 \frac{Ae^{-B\zeta^3}}{1 - Ae^{-B(\alpha\zeta)^3}} \quad (45)$$

<sup>†</sup> $\sigma_{(1)} = 0$  となる事は、津留崎氏によっても見出されている。



### 5.2.3 $P(\zeta; N) = 0$ , $\rho = \rho(\zeta)$ ; (3) の場合

(36) 式を計算する.

$$\sigma_{(3)} = \frac{k_B T}{2} \pi \phi \int_0^\infty \int_{-1}^1 d\mu d\zeta \rho(\zeta) \zeta^3 \frac{1}{1 - P(\alpha\zeta; N)} \frac{\kappa}{\alpha} \frac{\partial P(\alpha\zeta; N)}{\partial(\alpha\zeta)}$$

これを  $\sigma_{(2)}$  の時と同様に計算すると,

$$\begin{aligned} \sigma_{(3)} &= -\frac{k_B T}{2} \pi \phi \int_0^\infty \int_{-1}^1 d\mu d\zeta \left( \frac{3}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{3}{2}\zeta^2} \zeta^3 \frac{1}{1 - P(\alpha\zeta; N)} \frac{\kappa}{\alpha} \frac{\partial P(\alpha\zeta; N)}{\partial(\alpha\zeta)} \\ &= \frac{3k_B T}{2} \pi B \phi \left( \frac{3}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{-1}^1 d\mu \alpha \kappa \int_0^\infty d\zeta e^{-\frac{3}{2}\zeta^2} \zeta^5 \frac{Ae^{-B(\alpha\zeta)^3}}{1 - Ae^{-B(\alpha\zeta)^3}} \end{aligned} \quad (46)$$

1 行目は  $\sigma_{(1)} = 0$  となる事を, 最後は (38), (39) を用いた.

### 5.2.4 $P(\zeta; N) \neq 0$ , $\rho = \rho(\zeta)$ ; (4) の場合

(37) 式を計算する.

$$\begin{aligned} \sigma_{(4)} &= \frac{k_B T}{2} \pi \phi \int_0^\infty \int_{-1}^1 d\mu d\zeta \rho(\zeta) \zeta^3 \frac{P(\alpha\zeta; N) - P(\zeta; N)}{P(\alpha\zeta; N)(1 - P(\alpha\zeta; N))} \frac{\kappa}{\alpha} \frac{\partial P(\alpha\zeta; N)}{\partial(\alpha\zeta)} \\ &= \frac{k_B T}{2} \pi \phi \int_0^\infty \int_{-1}^1 d\mu d\zeta \left[ \phi - \left( \frac{3}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{3}{2}\zeta^2} \right] \zeta^3 \frac{Ae^{-B(\alpha\zeta)^3} - Ae^{-B\zeta^3}}{1 - Ae^{-B(\alpha\zeta)^3}} \frac{\kappa}{\alpha} \frac{\partial P(\alpha\zeta; N)}{\partial(\alpha\zeta)} \end{aligned} \quad (47)$$

上式は次のように分解して書けるので, 前節までの結果を使うことができる.

$$\begin{aligned} \sigma_{(4)} &= \sigma_{(2)} + \sigma_{(3)} - \sigma_{(1)} \\ &\quad - \frac{3k_B T}{2} \pi B \phi \left( \frac{3}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{-1}^1 d\mu \alpha \kappa \int_0^\infty d\zeta e^{-\frac{3}{2}\zeta^2} \zeta^5 \frac{Ae^{-B\zeta^3}}{1 - Ae^{-B(\alpha\zeta)^3}} \end{aligned} \quad (48)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{3k_B T}{2} \pi B \phi^2 \int_{-1}^1 d\mu \alpha \kappa \int_0^\infty d\zeta \zeta^5 \frac{Ae^{-B\zeta^3}}{1 - Ae^{-B(\alpha\zeta)^3}} \\ &\quad + \frac{3k_B T}{2} \pi B \phi \left( \frac{3}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{-1}^1 d\mu \alpha \kappa \int_0^\infty d\zeta e^{-\frac{3}{2}\zeta^2} \zeta^5 \frac{Ae^{-B(\alpha\zeta)^3}}{1 - Ae^{-B(\alpha\zeta)^3}} \\ &\quad - \frac{3k_B T}{2} \pi B \phi \left( \frac{3}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{-1}^1 d\mu \alpha \kappa \int_0^\infty d\zeta e^{-\frac{3}{2}\zeta^2} \zeta^5 \frac{Ae^{-B\zeta^3}}{1 - Ae^{-B(\alpha\zeta)^3}} \end{aligned} \quad (49)$$

### 5.3 各状況における応力 (まとめ)

ネットワークの4つの状況 (1)~(4) に対する応力の計算結果を以下にまとめる.

#### 5.3.1 状況 (1) ; $P(\zeta; N) = 0, \rho = \text{Const.}$

$$\sigma_{(1)} = 0 \quad (50)$$

#### 5.3.2 状況 (2) ; $P(\zeta; N) \neq 0, \rho = \text{Const.}$ (もともとの G-P model に対応する場合)

$$\sigma_{(2)} = \frac{3k_B T}{2} \pi B \phi^2 \int_{-1}^1 d\mu \alpha \kappa \int_0^\infty d\zeta \zeta^5 \frac{Ae^{-B\zeta^3}}{1 - Ae^{-B(\alpha\zeta)^3}} \quad (51)$$

#### 5.3.3 状況 (3); $P(\zeta; N) = 0, \rho = \rho(\zeta)$ (文献 [8] で示された場合に対応)

$$\sigma_{(3)} = \frac{3k_B T}{2} \pi B \phi \left( \frac{3}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{-1}^1 d\mu \alpha \kappa \int_0^\infty d\zeta e^{-\frac{3}{2}\zeta^2} \zeta^5 \frac{Ae^{-B(\alpha\zeta)^3}}{1 - Ae^{-B(\alpha\zeta)^3}} \quad (52)$$

#### 5.3.4 状況 (4) ; $P(\zeta; N) \neq 0, \rho = \rho(\zeta)$ (今回の研究で新たに導かれた結果)

$$\sigma_{(4)} = \frac{3k_B T}{2} \pi B \phi \int_{-1}^1 d\mu \alpha \kappa \int_0^\infty d\zeta \left[ \phi - \left( \frac{3}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{3}{2}\zeta^2} \right] \zeta^5 \frac{Ae^{-B\zeta^3} - Ae^{-B(\alpha\zeta)^3}}{1 - Ae^{-B(\alpha\zeta)^3}} \quad (53)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{3k_B T}{2} \pi B \phi^2 \int_{-1}^1 d\mu \alpha \kappa \int_0^\infty d\zeta \zeta^5 \frac{Ae^{-B\zeta^3}}{1 - Ae^{-B(\alpha\zeta)^3}} \quad \dots\dots\dots \sigma_{(2)} \\ &+ \frac{3k_B T}{2} \pi B \phi \left( \frac{3}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{-1}^1 d\mu \alpha \kappa \int_0^\infty d\zeta e^{-\frac{3}{2}\zeta^2} \zeta^5 \frac{Ae^{-B(\alpha\zeta)^3}}{1 - Ae^{-B(\alpha\zeta)^3}} \quad \dots\dots \sigma_{(3)} \\ &- \frac{3k_B T}{2} \pi B \phi \left( \frac{3}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{-1}^1 d\mu \alpha \kappa \int_0^\infty d\zeta e^{-\frac{3}{2}\zeta^2} \zeta^5 \frac{Ae^{-B\zeta^3}}{1 - Ae^{-B(\alpha\zeta)^3}} \quad (54) \end{aligned}$$

## 6 各種条件下の応力の式 導出 (2軸変形の場合)

この章では、2方向の独立な変形率  $\lambda_1, \lambda_2$  を変数とする2軸変形時の応力を与える式を導出する。

出発点となるのは、通常の G-P model(状況 (2)) の応力 (26) 式である。これに前章で行ったのと同様、仮定の変更をいくつか加えて、状況 (3) および状況 (4) の場合も取り扱う。

後に直方体試料について、 $y$  方向の変形率  $\lambda_2$  が変化する時の、 $x/y$  軸が貫く面に作用する応力  $\sigma_x/\sigma_y$  の振る舞いを調べ、実験結果 [9] と比較する。

### 6.1 G-P model の応力 — 出発点

$x, y$  方向に独立な応力  $\sigma_x, \sigma_y$  を加えた場合を考える。この時、 $x, y, z$  方向の伸長率  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  ( $\lambda_2 \leq \lambda_1$ ) は、体積不変の条件 ( $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1$ ) を満たすものとする。これにより、 $z$  方向の伸長率は  $\lambda_3 = \frac{1}{\lambda_1 \lambda_2}$  として決まる。すると、自然状態における資料中の点  $(x', y', z')$  は変形により  $(\lambda_1 x', \lambda_2 y', \frac{z'}{\lambda_1 \lambda_2})$  へ移動する。以降、規格化された変数  $(x', y', z')$  を  $(x, y, z)$  と表記する。

$\sigma_x, \sigma_y$  は、2章で考えた応力 (26)

$$\sigma_i = \frac{k_B T}{2} \phi \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty dx dy dz \rho(\zeta) \frac{P(\zeta') - P(\zeta)}{P(\zeta')(1 - P(\zeta'))} \frac{\partial \zeta'}{\partial \lambda_i} \frac{\partial P(\zeta')}{\partial \zeta'}$$

に  $P(\zeta) = A \exp(-B\zeta^3)$  を代入して次のように求まる。

$$\sigma_x = -\frac{3k_B T}{2} B \phi \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty dx dy dz \rho(\zeta) \zeta' \frac{Ae^{-B\zeta'^3} - Ae^{-B\zeta^3}}{1 - Ae^{-B\zeta'^3}} \frac{(\lambda_1 x)^2 - \left(\frac{z}{\lambda_1 \lambda_2}\right)^2}{\lambda_1} \quad (55)$$

$$\sigma_y = -\frac{3k_B T}{2} B \phi \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty dx dy dz \rho(\zeta) \zeta' \frac{Ae^{-B\zeta'^3} - Ae^{-B\zeta^3}}{1 - Ae^{-B\zeta'^3}} \frac{(\lambda_2 y)^2 - \left(\frac{z}{\lambda_1 \lambda_2}\right)^2}{\lambda_2} \quad (56)$$

### 6.2 各状況における応力

2軸変形については、通常の G-P model の応力  $\sigma_{(2)}$ 、ループ密度  $\rho$  に位置依存性があり、自明な絡み合いのみが存在する場合の応力  $\sigma_{(3)}$ 、 $\rho$  に位置依存性がある G-P model の応力  $\sigma_{(4)}$  を考える。

規格化された相手ループ密度を  $\rho(\zeta)$  として、(31) 式

$$\rho(\zeta) = \phi - \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{3}{2}\zeta^2}$$

を用いると、各応力は次の式で与えられる。

ここで、 $i$  とは各軸方向を表す ( $i = x, y, z$ ;  $\lambda_i = \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ )。

6.2.1 状況 (2) ;  $P(\zeta; N) \neq 0$ ,  $\rho = \frac{\xi}{\sqrt{v}}$  (もともとの G-P model に対応する場合)

$$\sigma_{(2)-i} = -\frac{3k_B T}{2} B \phi^2 \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty dx dy dz \zeta' \frac{Ae^{-B\zeta'^3} - Ae^{-B\zeta^3}}{1 - Ae^{-B\zeta'^3}} \frac{(\lambda_i i)^2 - \left(\frac{z}{\lambda_1 \lambda_2}\right)^2}{\lambda_i} \quad (57)$$

6.2.2 状況 (3) ;  $P(\zeta; N) = 0$ ,  $\rho = \rho(\zeta)$

$$\sigma_{(3)-i} = -\frac{3k_B T}{2} B \phi \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty dx dy dz \left[ \phi - \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{3}{2}\zeta^2} \right] \zeta' \frac{Ae^{-B\zeta'^3}}{1 - Ae^{-B\zeta'^3}} \frac{(\lambda_i i)^2 - \left(\frac{z}{\lambda_1 \lambda_2}\right)^2}{\lambda_i} \quad (58)$$

6.2.3 状況 (4) ;  $P(\zeta; N) \neq 0$ ,  $\rho = \rho(\zeta)$

$$\sigma_{(4)-i} = -\frac{3k_B T}{2} B \phi \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty dx dy dz \left[ \phi - \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{3}{2}\zeta^2} \right] \zeta' \frac{Ae^{-B\zeta'^3} - Ae^{-B\zeta^3}}{1 - Ae^{-B\zeta'^3}} \frac{(\lambda_i i)^2 - \left(\frac{z}{\lambda_1 \lambda_2}\right)^2}{\lambda_i} \quad (59)$$

## 7 計算結果 — 1 軸変形時と 2 軸変形時の弾性

ここでは, 3, 4 章で導出した 1 軸変形と 2 軸変形の応力の式を, 実際に変形率を与えて計算してみる. そして, その結果をゴム弾性の経験則である Mooney-Rivlin の式および 2 軸変形の実験結果と比べる事で, 各系に取り入れた仮定がどの程度現実的なものであるかを評価したい.

### 7.1 単伸張について (1) — Mooney-Rivlin プロット

一章で述べたように, 古典的なゴム弾性論は, 高分子ネットワークがエントロピー的な弾性を示す事を説明でき,

Hooke の法則

$$\sigma = C_1 \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (60)$$

を再現する.

しかし, 実際に観測される応力や弾性率からは, 古典論の予測とは異なる性質が認められる事があり, 特に変形が大きい程このずれは無視できなくなるのである. その一例として, 大変形時における単伸張の経験則,

Mooney-Rivlin (M-R) の式

$$\sigma = C_1\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right) + C_2\left(1 - \frac{1}{\lambda^3}\right) \quad (C_1, C_2 : \text{定数}) \quad (61)$$

を説明できないという事が挙げられる。上式で、1項目は幽霊鎖ネットワークの応力を与え、次の付加項は古典論では考慮しなかった分子間相互作用の効果によるものである。

以下では、G-P modelに基づいて考えた応力 (51), (52), (54) の Mooney-Rivlin プロットを調べる。M-R プロットとは、 $\frac{\sigma}{\lambda - \lambda^{-2}}$  を  $\lambda^{-1}$  についてプロットしたものである。(61) によると、M-R プロットは直線のグラフになり、その切片からは  $C_1$  が、傾きからは  $C_2$  が求められるだろう。 $C_1, C_2$  の大きさを評価する事で、ネットワークの応力に対する分子間相関の効果を見積もる事ができる。

### 7.1.1 $\sigma_{(2)}$ の Mooney-Rivlin プロット

まず、状況 (2)(もともとの G-P model に対応) の式 (51) を用いた M-R プロット (数値積分による) の結果を示す。

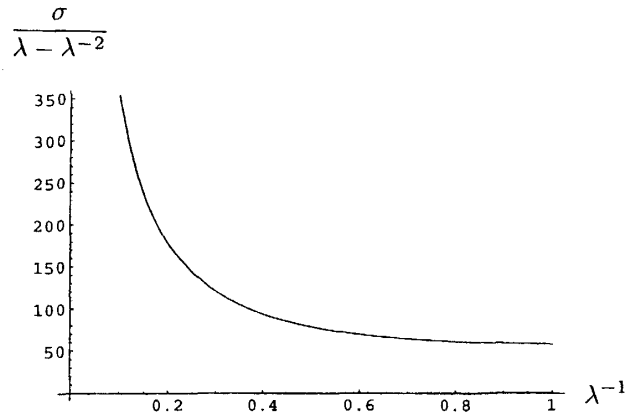


図 1: 状況 (2) ;  $\rho = \text{Const.}$ ,  $P(\zeta) \neq 0$  の Mooney-Rivlin プロット

$\lambda$  の増加に伴い発散する傾向の曲線が得られた。つまり、G-P model に  $P \propto \exp(-B\zeta^3)$  型の絡み合い確率を用いた場合には、M-R 則を再現する事ができない。

しかし、変形の大きい極限 ( $\lambda \rightarrow \infty$ ) で応力が特異的に振る舞い、発散するという傾向は表われているようである。

### 7.1.2 $\sigma_{(3)}$ の Mooney-Rivlin プロット

次に、状況 (3)( $\rho = \rho(\zeta)$ ,  $P(\zeta) = 0$ ) の応力 (52) の M-R プロットを調べる。

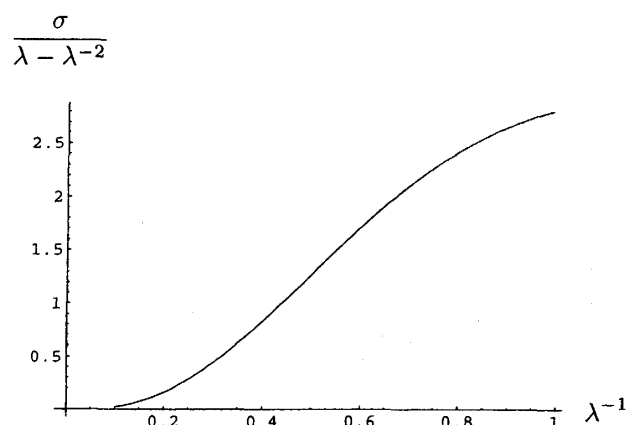


図 2: 状況 (3) ;  $\rho = \rho(\zeta)$ ,  $P(\zeta) = 0$  の Mooney-Rivlin プロット

図 2 によると,  $\lambda$  の増加に伴い  $\frac{\sigma}{\lambda - \lambda^{-2}}$  は単調に減少してゆき,  $\lambda^{-1} \rightarrow 0$  で一定値に近づく事が分かる. このグラフは (61) から予想されるような直線に近い形をしており, M-R 則にほぼ従うと見なして良いだろう.

つまり, 非自明な絡み目が存在せずループの分布が互いの距離に依存するような系 ( $P(\zeta) = 0$ ,  $\rho = \rho(\zeta)$ ) では, 応力の傾向を M-R 則 (61) で近似できると言える.

### 7.1.3 $\sigma_{(4)}$ の Mooney-Rivlin プロット

最後に,  $\rho = \rho(\zeta)$  とした G-P model の応力 ((48) または (54)) について考える. (54) で示されたように, 全体の応力は図 7.1.1 と図 2 に描かれた状況 (2), 状況 (3) の応力 ( $\sigma_{(2)}, \sigma_{(3)}$ ) に, この 3 項目を加えたものとして計算できる. 図 3 はこれらの和として状況 (4) の応力  $\sigma_{(4)}$  をプロットしたものである.

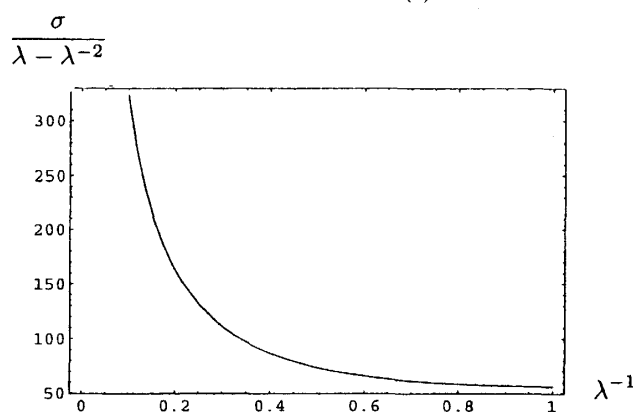


図 3: 状況 (4) ;  $\rho = \rho(\zeta)$ ,  $P(\zeta) \neq 0$  の Mooney-Rivlin プロット

全体として, 状況 (2) の影響が強く表われている事が分かる. (31) 式

$$\rho(\zeta) = \frac{\xi}{V'} - \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{3}{2}\zeta^2} = \phi - \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{3}{2}\zeta^2}$$

において, 1 項目  $\rho = \frac{\xi}{V'} \rightarrow 0$  の極限をとれば, 図 2 で見られたような M-R 則を再現する曲線が得られる.

## 7.2 単伸張について (2) — 弾性は $\rho(\zeta)$ の関数型に依存するか

### 7.2.1 $\rho(\zeta)$ の新しい関数

$\sigma_{(3)}$ ,  $\sigma_{(4)}$  では, ある中心ループの重心からの距離  $\zeta$  における他ループの密度が  $\zeta$  に依存する ( $\rho = \rho(\zeta)$ ) と仮定した. これは「架橋によりネットワーク内のループの配置が固定されることにより, ループどうしが重なるようなループの移動は制限される」という効果を考慮したものである.

前章までは (31) 式で定義される  $\rho(\zeta)$  を用いた.

$$; \quad \rho(\zeta) = \frac{\xi}{V'} - \left( \frac{3}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{3}{2}\zeta^2}, \quad \zeta = r/R_g, \quad V' = V/R_g^3$$

しかし,  $\rho$  が上で述べたような条件を課するようなものなら, その関数形に依らず同じ結果が得られると考えられる.

そこで, 以下では (31) 式のかわりに, 中心ループの周囲のある範囲に他ループが入り込めないような領域をつくり, その効果をループ密度  $\rho$  に取り入れて, 応力を計算してみる.

$\rho$  を次のように定義する.

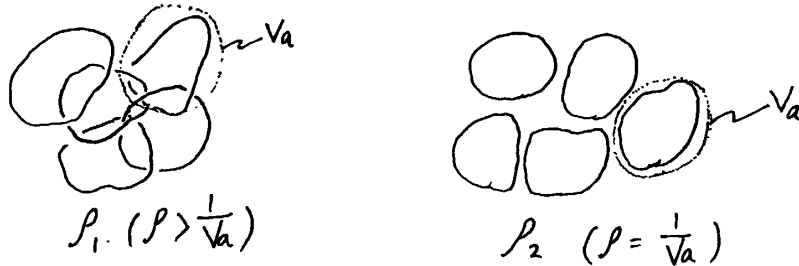
$$\rho_1(\zeta) = \phi - \frac{\theta(V_a^{1/3} - \zeta)}{V'_a}, \quad \phi = \frac{\xi R_g^3}{V} > \frac{R_g^3}{V_a} = \frac{1}{V'_a} \quad (62)$$

$$\rho_2(\zeta) = \phi \theta(\zeta - V_a^{1/3}) = \phi \theta(\zeta - \phi^{-1/3}), \quad \phi = \frac{\xi R_g^3}{V} = \frac{1}{V'_a} \quad (63)$$

ここで,  $V_a$  は, 中心ループの存在により他ループの分布が制限される領域の体積である. ループの密度は系全体で一定であるとしている. また,  $\rho_2$  は  $\rho_1$  で  $\phi = \frac{1}{V'_a}$  ( $\rho = 1/V_a$ ) としたものである.

$\rho_1$  は, (62) にあるように  $\phi > \frac{1}{V'_a}$  の系の関数である. よって, 系内部で密度一定の条件を課すと, ある中心ループが分布する体積  $V_a$  内で他ループの密度が完全に 0 にはならず,  $V_a$  内に他ループが入り込むようになる.

$\rho_2$  では,  $\phi = \frac{1}{V'_a}$  であるような系を考えているので, この時  $V_a$  内には中心ループしか存在せず, 他ループは侵入できない.



$\rho_1$ ,  $\rho_2$  それぞれに対応する系の状態を考えてみる.

$\rho_1$  では  $\rho > 1/V_a$  であり, 各ループが分布する領域  $V_a$  内に, 他ループも存在する. つまり,  $\rho_1$  はループどうしの重なり合いが起きる状態に対応している. このような状態で架橋しているのだから, ネットワーク中には非自明な絡み目を成すループ・ペアが存在すると予想できる.

一方,  $\rho_2$  では  $\rho = 1/V_a$  としたので,  $V_a$  には中心ループのみが存在する. この場合, 各ループは他ループと接して分布すると考えられ, ループの重なり合いは起きていない. よって, 全てのループ・ペアが自明な

絡み目の構造のみを持つネットワークである。以上の考察により、 $\rho_1$  は非自明な絡み目が存在するオリピック・ゲルなどのネットワークに対応しており、 $\rho_2$  は自明な絡み目からのみ成るネットワークを想定したものと見える。

各系に課した  $P(\zeta)$  の条件から、 $\sigma_{(4)}$  (非自明な絡み目あり) には  $\rho_1$ 、 $\sigma_{(3)}$  (非自明な絡み目なし) には  $\rho_2$  を適用する。

### 7.2.2 $\sigma_{(3)}$ , $\sigma_{(4)}$ 再考

$\rho_1$ ,  $\rho_2$  を用いて、再び  $\sigma_{(3)}$ ,  $\sigma_{(4)}$  を計算する。

まず、 $\rho_2$  の式 (63) を用いた  $\sigma_{(3)}$  は (36) により

$$\sigma_{(3)} = \frac{k_B T}{2} \pi \phi \int_0^\infty \int_{-1}^1 d\mu d\zeta \rho_2(\zeta) \zeta^3 \frac{1}{1 - P(\alpha\zeta; N)} \frac{\kappa}{\alpha} \frac{\partial P(\alpha\zeta; N)}{\partial(\alpha\zeta)} \quad (64)$$

$$= \frac{k_B T}{2} \pi \phi \int_0^\infty \int_{-1}^1 d\mu d\zeta \theta(\zeta - \phi^{-1/3}) \zeta^3 \frac{1}{1 - P(\alpha\zeta; N)} \frac{\kappa}{\alpha} \frac{\partial P(\alpha\zeta; N)}{\partial(\alpha\zeta)} \quad (65)$$

となる。

$\rho = \rho_2$  とした場合の M-R プロットを次に示す。

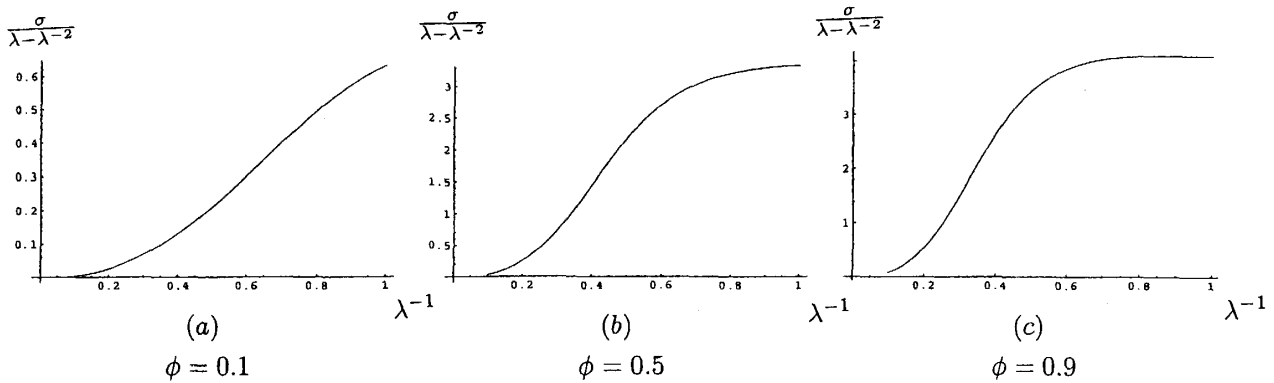


図 4:  $\rho = \rho_2$  とした状況 (3) の M-R プロット

結果は前章で  $\rho(\zeta)$  を用いた場合と似た形になった。 $\sigma_{(3)}$  は、密度  $\rho(\zeta)$  の関数形によらず、「中心ループが占める体積に他ループは分布できない」という条件を考慮することにより M-R 則をほぼ再現することがわかる。

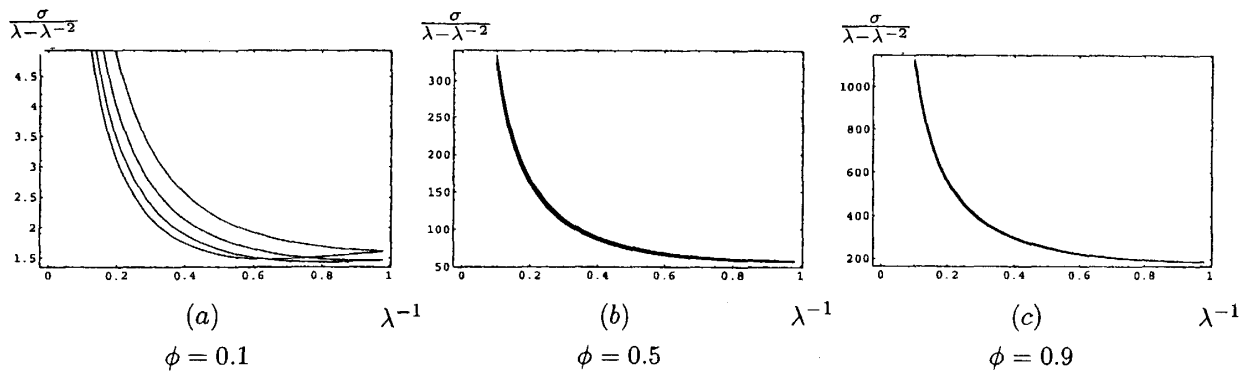
次に、 $\rho(\zeta) = \rho_1$  を用いた  $\sigma_{(4)}$  を調べる。

(37) により

$$\sigma_{(4)} = \frac{k_B T}{2} \pi \phi \int_0^\infty \int_{-1}^1 d\mu d\zeta \rho_1(\zeta) \zeta^3 \frac{P(\alpha\zeta; N) - P(\zeta; N)}{P(\alpha\zeta; N)(1 - P(\alpha\zeta; N))} \frac{\kappa}{\alpha} \frac{\partial P(\alpha\zeta; N)}{\partial(\alpha\zeta)} \quad (66)$$

$$= \frac{k_B T}{2} \pi \phi \int_0^\infty \int_{-1}^1 d\mu d\zeta \left[ \phi - \frac{\theta(V_a'^{-3} - \zeta)}{V_a'} \right] \zeta^3 \frac{P(\alpha\zeta; N) - P(\zeta; N)}{P(\alpha\zeta; N)(1 - P(\alpha\zeta; N))} \frac{\kappa}{\alpha} \frac{\partial P(\alpha\zeta; N)}{\partial(\alpha\zeta)} \quad (67)$$





上から  $V_a$  を大きくして行ったグラフである.  $V_a$  の変化に対してグラフの性質はほとんど変わらない.

図 5:  $\rho = \rho_1$  とした状況 (4) の M-R プロット

これもやはり, 前章の結果と同様に  $\lambda$  の増加につれ発散する曲線が得られる. 以上により, 状況 (3), 状況 (4) の応力の M - R プロットは,  $\rho(\zeta)$  の関数型にほとんど依らないという事が分かった.

### 7.3 2 軸変形について — 応力-伸張の関係

この節では, 状況 (2)~(4) について数値積分により求めた 2 軸変形の応力を見る. 2 軸変形とは, 2 つの方向にそれぞれ独立な応力を加える変形である. この場合の応力-伸張の関係については, end-linking 法により作製した試料についての実験 [9] があり, その結果と第 6.2 節の式から得られるグラフとを比べてみたい.

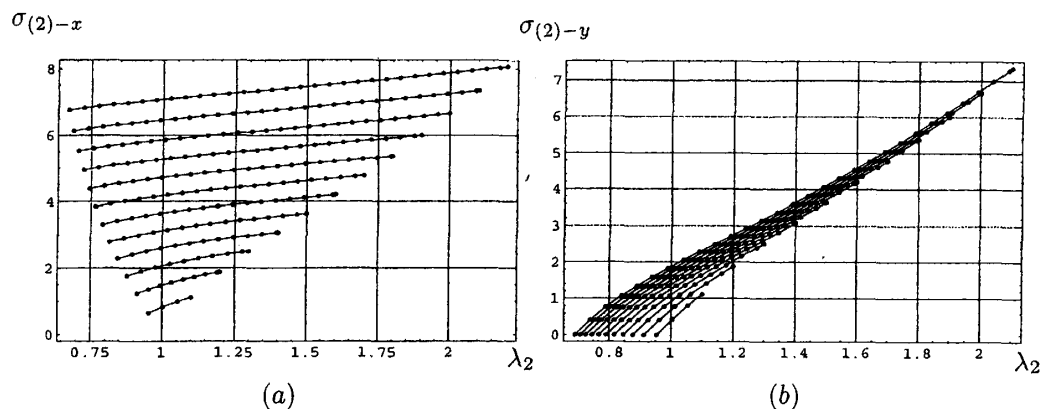
以下では, 通常の G-P model の仮定を用いた状況 (2) の式 (57) および, G-P model においてループ間距離に相関を持たせ, 更に非自明な絡み目の無い網目構造を仮定した状況 (3) の式 (58), G-P model においてループ間距離に相関を持たせた状況 (4) の式 (59) の順に, 応力-伸張のグラフを見ていく.

また, 状況 (i) の  $j$ -方向応力を  $\sigma_{(i)-j}$ ,  $x, y, z$ -方向の変形率を  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  と表す事にする.

#### 7.3.1 状況 (2) の応力-伸張の関係

系の体積分率  $\phi$  を変えて応力-伸張のグラフをプロットする. ここで, 左側の (a) は  $y$ -方向の変形率  $\lambda_2$  に対する  $x$ -方向応力  $\sigma_x$  のグラフ, 右側の (b) は  $y$ -方向の変形率  $\lambda_2$  に対する  $y$ -方向応力  $\sigma_y$  のグラフである. それぞれ, 式 (57) を用いて数値積分した.

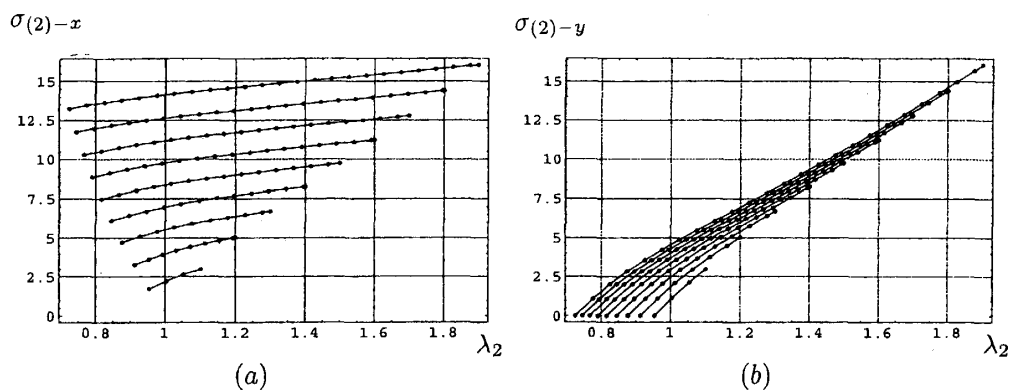
まず, 体積分率  $\phi = 0.283$  の系についてのプロットを見る.



(a)  $\sigma_{(2)-x}$  を  $\lambda_2$  についてプロット  
横軸は  $\lambda_2$ , 縦軸は  $\sigma$ . 各曲線は様々な  $\lambda_1$  についてプロットしている  
(下側から,  $\lambda_1 = 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9, 2.0, 2.1, 2.2$ )  
 $\lambda_2$  は,  $\lambda_2 = \lambda_1^{-\frac{1}{2}}$  (単伸張) から  $\lambda_2 = \lambda_1$  (等伸張) までの値を取った.

図 6: もとものの G-Pmodel  $\sigma_{(2)}$  の 2 軸変形応力 ( $\phi = 0.283$ )

次のグラフは, 体積分率  $\phi = 0.463$  のものである.



(a)  $\sigma_{(2)-x}$  を  $\lambda_2$  についてプロット  
横軸は  $\lambda_2$ , 縦軸は  $\sigma$ . 各曲線は様々な  $\lambda_1$  についてプロットしている  
(下側から,  $\lambda_1 = 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9$ )

図 7: もとものの G-Pmodel  $\sigma_{(2)}$  の 2 軸変形応力 ( $\phi = 0.463$ )

最後は,  $\phi = 0.625$  についてのグラフである.

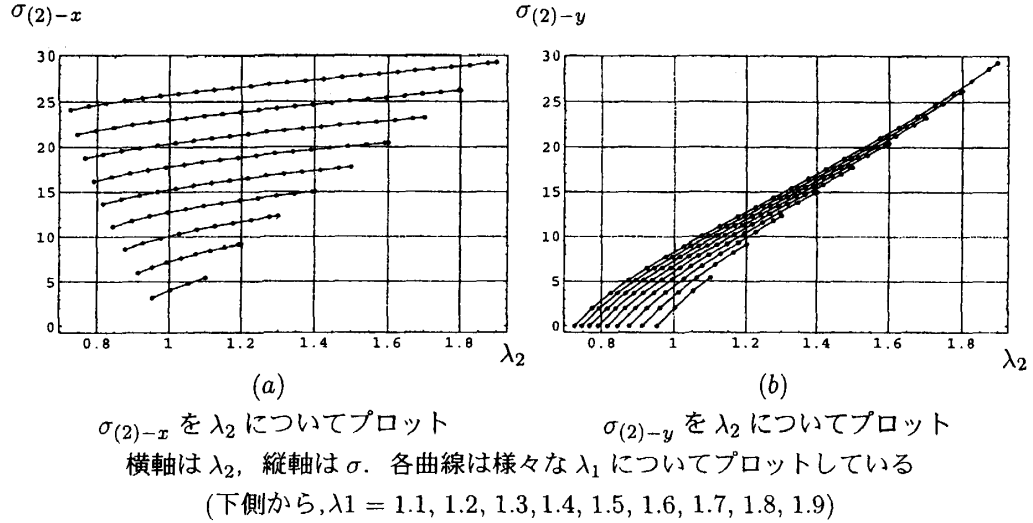


図 8: もとものの G-Pmodel  $\sigma_{(2)}$  の 2 軸変形応力 ( $\phi = 0.625$ )

これらのグラフは, その概形において文献 [10] の実験結果とよく一致する. 更に高濃度の系についても計算を行ったが, 大体同じ傾向のグラフが得られた.

### 7.3.2 状況 (3) の応力-伸長の関係

次は, 状況 (3) の式 (58) についての応力-伸長曲線である.

まずは体積分率  $\phi = 0.283$  の系のプロットを調べる.

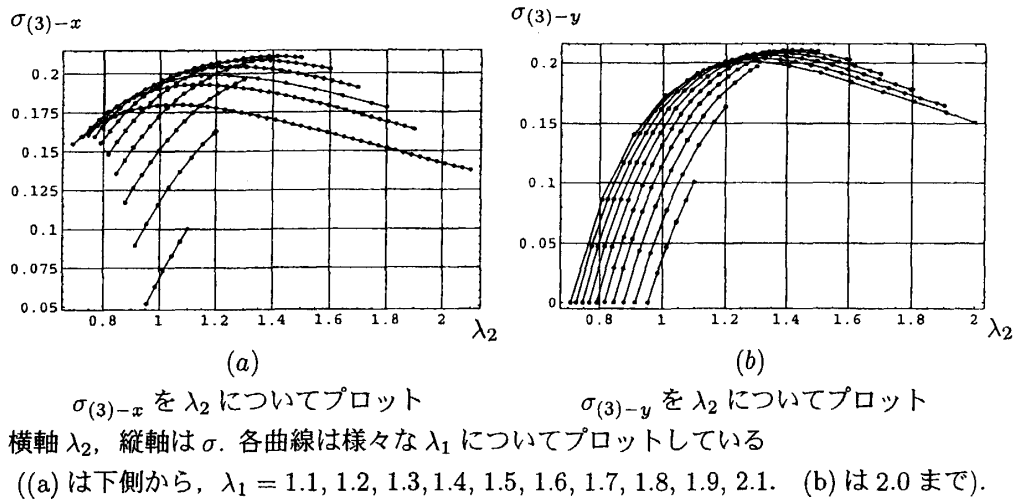


図 9:  $P(\zeta) = 0, \rho = \rho(\zeta)$  とした  $\sigma_{(3)}$  の 2 軸変形応力 ( $\phi = 0.283$ )

次のグラフは、体積分率  $\phi = 0.463$  の時のものである。

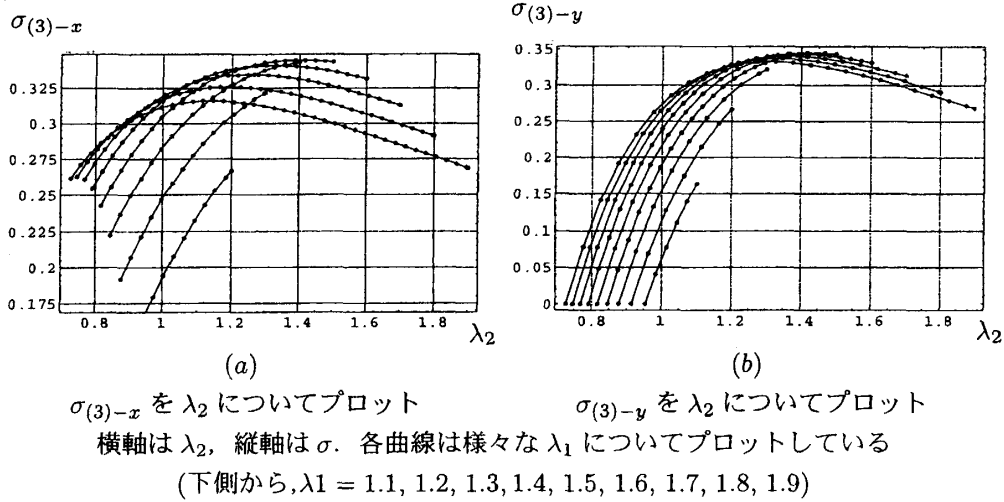


図 10:  $P(\zeta) = 0, \rho = \rho(\zeta)$  とした  $\sigma_{(3)}$  の 2 軸変形応力 ( $\phi = 0.463$ )

最後は  $\phi = 0.625$  のグラフである。

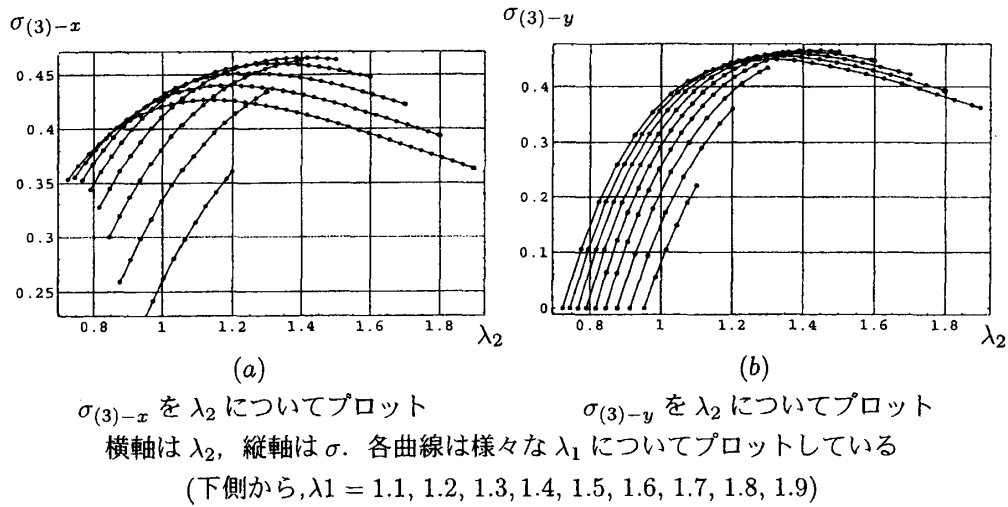
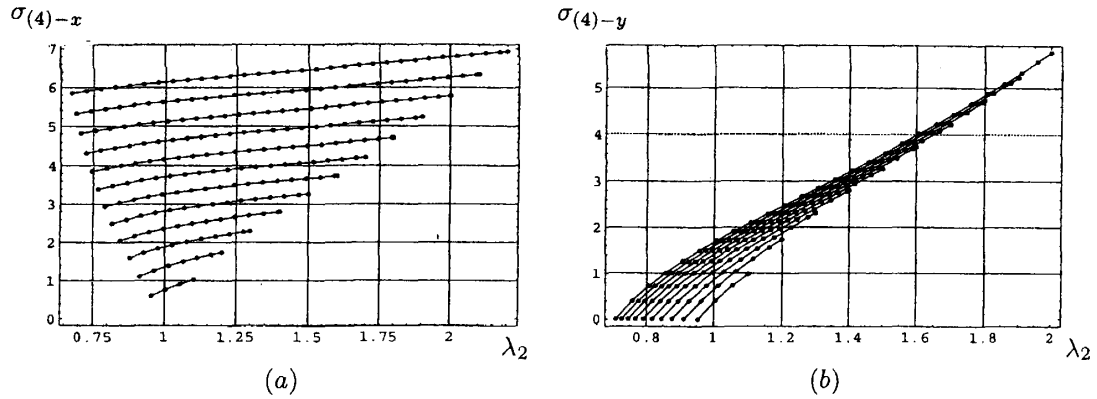


図 11:  $P(\zeta) = 0, \rho = \rho(\zeta)$  とした  $\sigma_{(3)}$  の 2 軸変形応力 ( $\phi = 0.625$ )

状況 (3) の式から得られる曲線は, [10] の結果とほとんど一致しない. 特に, 変形が大きい場合 ( $\lambda_1 \geq 1.5$ ) に,  $\lambda_2$  の増加につれて応力が低下していく傾向などは, 明らかに観測事実と矛盾する点である. ただし, 変形の小さい領域では, それなりに正しい曲線が得られるようである.

### 7.3.3 状況 (4) の応力-伸長の関係

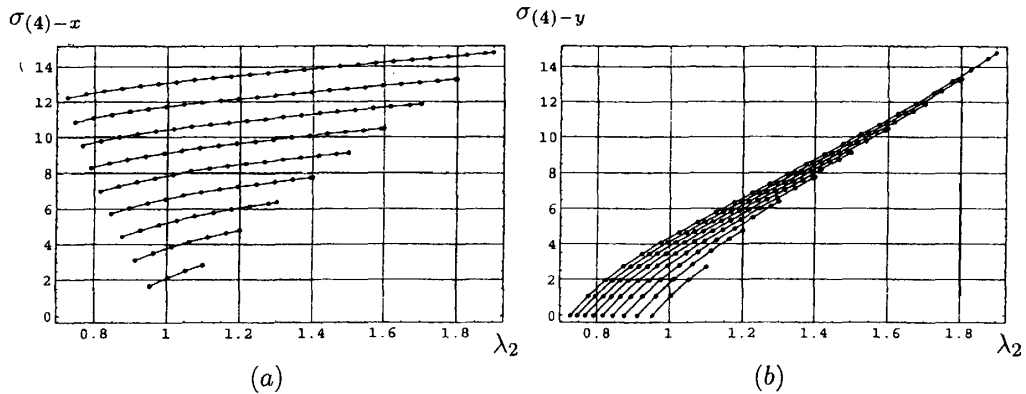
最後に, 状況 (4) についての式 (59) のプロットを調べる. 今までと同様に, 体積分率  $\phi = 0.283, 0.463, 0.625$  の順に見ていく.



$\sigma(4)-x$  を  $\lambda_2$  についてプロット  
横軸は  $\lambda_2$ , 縦軸は  $\sigma$  である. 各曲線は様々な  $\lambda_1$  についてプロットしている  
((a) は下側から,  $\lambda_1 = 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9, 2.0, 2.1, 2.2$ . (b) は 2.0 まで)

図 12:  $\rho = \rho(\zeta)$  とした  $\sigma_{(4)}$  の 2 軸変形応力 ( $\phi = 0.283$ )

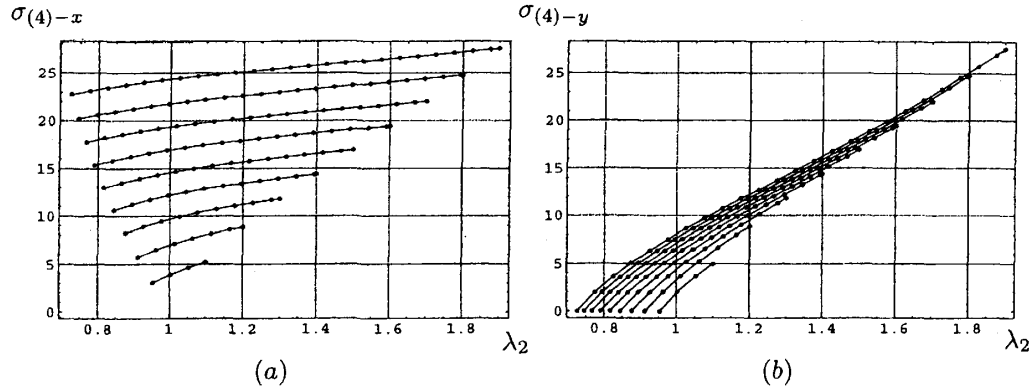
次のグラフは  $\phi = 0.463$  のものである.



$\sigma(4)-x$  を  $\lambda_2$  についてプロット  
横軸は  $\lambda_2$ , 縦軸は  $\sigma$ . 各曲線は様々な  $\lambda_1$  についてプロットしている  
(下側から,  $\lambda_1 = 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9$ )

図 13:  $\rho = \rho(\zeta)$  とした  $\sigma_{(4)}$  の 2 軸変形応力 ( $\phi = 0.463$ )

最後は  $\phi = 0.625$  のグラフである.



(a)  $\sigma_{(4)-x}$  を  $\lambda_2$  についてプロット  
 (b)  $\sigma_{(4)-y}$  を  $\lambda_2$  についてプロット  
 横軸は  $\lambda_2$ , 縦軸は  $\sigma$ . 各曲線は様々な  $\lambda_1$  についてプロットしている  
 (下側から,  $\lambda_1 = 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9$ )

図 14:  $\rho = \rho(\zeta)$  とした  $\sigma_{(4)}$  の 2 軸変形応力 ( $\phi = 0.625$ )

状況 (4) も状況 (2) と類似の結果となった. これも, 実験から得られるグラフの傾向 [10] をよく表していると言える.

## 8 結果のまとめと考察

### 8.1 結論

今回, G-Pmodel に基づいて, いくつかの仮定のもと応力を計算した.  
 その結果, 単伸張では

1. ネットワークには自明な絡み目のループ・ペアのみが存在する.
2. 各ループの分布は, 他のループの付近で両者の接近を妨げるような制限を受ける.

を仮定した場合 (状況 (3)) に, Mooney-Rivlin 則が再現できる事を再確認した (文献 [8] を参照).

これらの仮定は, ネットワークの変形が無い状態における絡み合い確率  $P(\zeta)$  を 0 とし, 中心ループから見た他ループの密度  $\rho(\zeta)$  に 2. の条件を課すことによって, モデルに取り入れられた. また, Mooney-Rivlin プロットの結果は,  $\rho(\zeta)$  の関数形の詳細によらないことが分かった.

一方で,

1. ネットワークに非自明な絡み目のループ・ペアが存在すると仮定する.
2. ループの分布に相関がない場合 (状況 (2)) / ある場合 (状況 (4)) 共通.

においては, Mooney-Rivlin 則を再現する事が出来なかった. しかし, 変形が大きい極限において応力が発散するという傾向は表われているようである.

2軸変形についての研究からは、次の事が分かった。即ち、非自明な絡み目のない状況(3)では、限られた変形率においてのみ実験結果と同様の傾向が表われる。しかし、非自明な絡み目構造を持つ状況(2)、状況(4)においては広範な変形領域で観測事実を定性的に再現する曲線が得られた。

以上の事をまとめると、下の表ようになる。

表 2 ; G-P model を拡張した模型から導かれるネットワーク弾性の特徴		
	1 軸変形	2 軸変形
非自明な絡み目なし (状況 (3))	Mooney-Rivlin の式を再現	微小変形領域でのみ実験結果を再現
非自明な絡み目あり (状況 (2), (4))	Mooney-Rivlin の式を再現できない 大変形の極限で応力が発散	広い変形領域で実験結果を再現

ゴムなど現実の高分子ネットワークでは、1軸変形の Mooney-Rivlin 則及び2軸変形の応力-伸長曲線の両方が成り立っているため、これら2つ共を説明する理論が望ましい。しかし、結論としては1軸変形、2軸変形共に実験と十分一致するトポロジカルなモデルを見付ける事は、現段階では出来なかった。

最後に、今回の拡張模型を仮定した上で上記の結果から推測できる、ある特殊な状況下において生成したゴムの性質について考察する。一つは、高分子鎖の絡み合いが非常に多い場合についてである。もし絡み合いが十分に多い試料を作製してその弾性を観測すれば、Mooney-Rivlin 則を外れた振る舞いが見られるかもしれない。それは、非自明な絡み目構造が引っ張りに対して強い復元力を生じ得る為であり、このような微視的構造の特徴が系の弾性に表われると考えられるからである。また逆に、絡み合う分子鎖が全く無いような系では、Mooney-Rivlin 則は再現するが、系を大きく変形させた時に、その形態を維持する力が弱い為、大変形領域で通常の系とは異なる振る舞いが見られると予想できる。

このように、両極の構造を持つ系の弾性について、いくつかの示唆をこの研究結果から得る事ができる。

## 8.2 考察

本稿で論じた研究結果は、全てアフィン変形などの実証されていないいくつかの仮定に基づいて導いたものである。また、状況(3)では絡み合いが全く存在しないとする等、試料の微視的構造についても仮想的条件を課した。そのような条件が全て成り立つと仮定して、今回の研究で求めた結果から推測される事柄を述べる。

まず、単伸張の場合について考えてみる。単伸張に関する研究からは、Mooney-Rivlin の式が網目構造についてのみ成り立つという結論が得られた。この事と、多くのゴム弾性の実験で Mooney-Rivlin 則が裏付けられているという事実は、ゴムの構造に非自明な絡み目がほとんど含まれていないという可能性を示唆している。しかし、変形が大きくなると、僅かながら系に含まれる非自明な絡み目構造が系の応力を増加させる方向で働く。その為、大変形の極限では応力が発散すると考える事ができる。2軸変形についての結果を見ても、大変形の領域では非自明な絡み目構造の存在が実験結果の再現に不可欠であった。自明な絡み目のみを考えた場合では、観測結果を十分に広い範囲で説明する事ができないのである。つまり、変形が小さい領域では自明な絡み目を成すループ・ペアからの寄与が重要であり、変形がある程度大きくなれば、非自明な絡み目構造の存在も考慮しなければならないと考えられる。

以上の推測を踏まえて、1軸変形、2軸変形共に実験結果を再現出来るようなモデルを構築するのが今後の課題である。

## 9 謝辞

本研究を行うにあたって、指導教官の出口哲生先生には、2軸変形の実験 [9], [10], [11] との関連をご指摘いただくなど、多くの点でご助力を受けました。また、絡み合い構造の無いネットワークにおける弾性の計算は、神奈川県産業技術センターの津留崎恭一氏の研究 [8] によるものであり、今回の研究はそれを基礎に行ったものです。特に、網目構造の系でループ密度に位置依存性が無い場合に応力が0になるという結果は、津留崎氏も独立に導いておられました。

研究のアイデアを多く与えて下さり、また有意義な議論をして下さったお二人に深く感謝いたします。

## 参考文献

- [1] W.W. Graessley and D.S. Pearson, J. Chem. Phys. **66**, 3363 (1977)
- [2] 田中文彦『高分子の物理学』裳華房 (1994)
- [3] M. Doi and S.F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics* (Claredon Press, Oxford, 1986)
- [4] S.F. Edward and T.A. Vilgis, Rep. Prog. Phys. **51**, 243 (1988)
- [5] A.V. Vologodskiĭ, A.V. Lukashin and M.D. Frank-Kamenetskiĭ, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **67**, 1875 (1974)  
(Sov. Phys. JETP **40**, 932 (1975))
- [6] R. Everaers and K. Kremer, Macromolecules **28**, 7291 (1995)
- [7] T. Degchi and K. Tsurusaki, in *Lectures at Knot96*, edited by S. Suzuki (World Scientific, Singapore, 1997) pp. 95-122.
- [8] 津留崎恭一, 神奈川県産業技術総合研究所研究報告 No.4,46(1998)  
(津留崎恭一,「ネットワークトポロジーから求めたゴム弾性における Mooney-Rivlin 則」, 物性研究, 1999 年 1 月号 も参照)
- [9] T. Kawamura, K. Urayama, and S. Kohjiya, Macromolecules **34**, 8252 (2001)
- [10] T. Kawamura, K. Urayama, and S. Kohjiya, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. **40**, 2780 (2002)
- [11] T. Kawamura, K. Urayama, and S. Kohjiya, J. Chem. Phys. **118**, 5658 (2003)
- [12] 斎藤信彦『高分子物理学』裳華房 (1966)